

12 公開特許公報 (A)

昭59-92022

51 Int. CL ³	識別記号	序内整理番号	43公開 昭和59年(1984)5月28日
B 01 J 23 50		7624-4G	
A 24 D 3 16		6543-4B	発明の数 1
B 01 D 53 36	1 0 4	7404-4D	審査請求 未請求
B 01 J 23 14		7624-4G	
23 56		7624-4G	
23 64	1 0 4	7624-4G	
23 89		6674-4G	
C 01 B 31 20		7310-4G	

(全 6 頁)

54 酸化触媒

シユ・ヒル・ハーカ・ロインター・ロード 3

21特 願 昭58-193557

71出 願人 ユニバーサル・マシー・プロダクツ・リミテイド

22出 願 昭58(1983)10月18日

イギリス国ロンドン・イーシー
1エヌ8イーイー・ハツトン・
ガーデン43優先権主張 1982年10月18日 33 イギリス
(G B) 822965574代 理 人 弁理士 青木朗 外4名
最終頁に続く

72発明者 アンドリュー・ホルト

イギリス国ミドルセツクス・イ
ーエヌ1エンフィールド・ブツ

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

酸化触媒

2. 特許請求の範囲

1. 酸素の存在下に一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための触媒であって、白金、ルテニウム、ロノウム及びイリソウムの金属と、及び銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、アラセオジム及びネオジムから選ばれる少くとも1種の金属とを含む触媒。

2. 実質的に塗素を含まない材料から成られる特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 酸化第二錫の担体上に担持された、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4. 酸化第二錫の担体上に担持された0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第3項記載の触媒。

5. 酸化第二錫の担体が粉末状、粒子状又は前記粉末又は前記粒子から得られる自己支持性物体状にある特許請求の範囲第3項又は第4項記載の触媒。

6. 自己支持された酸化第二錫上及び、内部に堆積された2重量%のパラジウム、2重量%の白金及び0.5重量%のニッケルを含む特許請求の範囲第3項、第4項又は第5項記載の触媒。

7. 9.6重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.5重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

8. 9.6.3重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.2重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

3. 発明の詳細を説明

この発明は一酸化炭素と酸素との結合を、二酸化炭素を生成するため、触媒するのに適する酸化触媒に関する。この発明は特に周囲温度又は周

周温度以下の温度で作用するような触媒に則する。

周間温度又は周間温度以下の温度で作用するような、上記したタイプの酸化触媒は、一酸化炭素が生成され、排気することが長時間に亘り不可能であるような所定の限られた空間、例えば、原子力船水槽、船内装置の近くで操作される排気系、及び船内燃焼により生成される一酸化炭素を無害にするために船内において、二酸化炭素ガスレーザー中で一酸化炭素と酸素とを結合させるのに用いられる。高温で作用するような、前述したタイプの酸化触媒は、ガソリン又はノーゼル駆動の内燃機関からの排気ガス中の一酸化炭素の酸化に用いられる。

二酸化炭素ガスレーザーにおいては、レーザー発光柱、典型的には、二酸化炭素、窒素及びヘリウムの2:1:2の容積比における混合物を含むガス充填室での放電により開始される。悪いことに、ガス中の放電は、二酸化炭素の一極を一酸化炭素及び酸素に分離させ、この分離生成物が除去されない限り、例えば、ガス中に放電を与

えるために用いられる電極間のアーキ放電のために、レーザーからの収量の損失を与える。TEA (transversely excited atmospheric pressure) レーザーを含む横方向に励起されたレーザー(すなわち、電極がレーザー軸の横方向の励起を与えるように構成されている)においては、分離生成物すなわち一酸化炭素及び酸素は放電を偏在されたアーキに分割され易く、これも又収量の損失につながる。いずれの場合においても、放電の減少は究極的には、減少の原因である分離生成物の除去のための手段がとられない限り、其の欠陥につながる。

いわゆる「フローイングガス」タイプのレーザーにおいては、これらの分離生成物は全体として吹き去られ、二酸化炭素で置き換える。しかしシールされた二酸化炭素レーザーにおいては、そのようなレーザーがピーク効率において又はその近くで作用すべき場合は、最初の場所で二酸化炭素の分離を防止するか、又は他の場所で一酸化炭素及び酸素の生成と同時に又それらの生成の直

後、一酸化炭素及び酸素の再結合を行わせるための手段をとらなければならない。

二酸化炭素レーザー中における一酸化炭素及び酸素の接触再結合を行わせるために、電気的に加热された白金線が用いられており、ある程度の成功を収めている。この方法は、しかしながら、白金線が約1000°Cまで加熱されなければならず、その結果レーザーの出力消費を増加させるという欠点を有する。このことは、特に可搬式のレーザー装置においてははめて組ましくなく、発生する熱はある場合にはレーザー室のひずみを与える。

又、レーザー中の一酸化炭素及び酸素を、アルミニウム又はシリカの多孔質体中に含まれていてもよい、酸化第二錫担持パラジウム又は白金触媒を用いて結合させることが提案されている。

又、他の分野においてではあるが、特に自動車の排気系において、酸化第二錫と少くとも1種の金属性、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテリウムとを含む触媒を用いて一酸化炭素を酸化することが提案されている。このような触

媒は又シリカ及びセラミック繊維を含んでいてもよい。

我々は、今や、前述したタイプの、ある種の酸化第二錫担持白金触媒触媒の、一酸化炭素と酸素との結合を促進する活性が、1種又はそれ以上の金属性、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムの添加により、又触媒の製造における実質的に塩素を含まない材料の使用により極めて明確に増強されこれらの触媒の使用における失活の傾向が極めて明確に減少されるということを見出したのである。

本発明によれば、従って、酸素の存在における一酸化炭素の二酸化炭素への酸化を触媒するのに適する触媒が提供されるのであって、この触媒は酸化第二錫、パラジウム、1種又はそれ以上の金属性、白金、ルテニウム、ロジウム及びイリジウム、及び1種又はそれ以上の金属性、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムを含んでなる。

これらの触媒が製造される材料は好ましくは実質的に塩素を含まないものである。

更に、酸化第二錫は、粉末状又は粒子状又は粉末又は粒子から生成される自己支持性の物体の形であってよい。

本発明に係る触媒は粉末化された酸化第二錫そのままで又は酸化第二錫粒子又は正円形シリンダーの如き自己支持体に形成された粉末状酸化第二錫上にのかれた、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含んでいてよい。

本発明に係る好ましい触媒は、酸化第二錫から成る自己支持性の正円形の内筒体上及びその内部に堆積された、0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む。本発明に係る触媒に用いられるニッケル又はマンガンの量はそれぞれ0.25～0.75及び0.1～0.5重量%の範囲内にあってよい。

本発明に係る触媒を製造するための好ましい方

法及びこの方法で製造された触媒に対して実施された活性度試験を下記に記述する。

触媒は、2重量%ずつのパラジウム及び白金及び0.5重量%のニッケルを含み、これらは、直径約2mm、長さ8mmの酸化第二錫の正円形内筒体の上及び内部に堆積されていた。これらの酸化第二錫シリンダーはまず下記のようにして形成された。

市販の実質的に塩素を含まない酸化第二錫($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)を、十分な20容量%の硝酸をミキサー内で混合して生パン状のコンシスティンシーを有する材料を得た。次にこれを瓶のステンレス鋼プレート内の直径2mmの孔列を介して押し出し、各孔からの筒状の押し出し物を長さが約8mmになった点で切り取った。得られた押し出し物を回収し、次いで空気中400℃で18時間乾燥した。次に押し出し物の温度を実質的に均一な速度で2時間で300℃に上げ、次にこの温度を6時間保持して押し出し物を空気中で焼成した。

得られた焼成押し出し物を、回転式焼成器中で硝酸ニッケル六水塩($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の水溶液で処理

して0.5重量%のニッケルで含浸した。このようにして含浸された押し出し物を、次に、空気中400℃で4時間乾燥し、次に温度を実質的に一定の速度で2時間で300℃に上げ、そしてこの温度に8時間保持して押し出し物を空気中で焼成した。

次に、得られた焼成ニッケル含有押し出し物を、洗浄の含浸、乾燥及び加熱工程に付した。これらの工程は、押し出し物を水酸化テトラアンミン第二白金($\text{PT}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2$)及び硝酸テトラアンミン第二パラジウム($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$)の水溶液を用いて約2重量%ずつの白金及びパラジウムで含浸したことと除いては上述と同じであった。

この段階で、ニッケル、パラジウム及び白金で含浸された押し出し物は酸化状態にあり、次いでこれらは還元された。還元は、ペレットをヒドラジン水和物($\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{O}$)の10容量%溶液中に浸漬し、これらを20～30分間この溶液中に浸漬しておき、次に70℃で1時間オープン乾燥することにより行われた。このようにして、金析パラ

ジウム、白金及びニッケルを含む活性な触媒押し出し物又はペレットが得られた。所望ならば、活性な金析、ニッケル、パラジウム及び白金を水素を用いて還元してもよい。

上記したようなニッケル、パラジウム及び白金含浸押し出し物の製造を行うための別法は、20容量%の硝酸の添加及び酸化第二錫との混合の前に20容量%の硝酸ニッケル六水塩を添加することからなる。ミキサーの作用により硝酸の添加時に酸化第二錫中の硝酸ニッケルの均一な分散が与えられる。得られる混合物を前述したようにして押し出し、乾燥し及び焼成し、焼成されたニッケル含有押し出し物を最後に前述したようにして白金及びパラジウムで含浸し、乾燥し、焼成し、そして還元する。

前述した製法のいずれにおいても、水酸化テトラアンミン第二白金及び硝酸テトラアンミン第二パラジウムを除いては実質的に塩素を含まない白金及びパラジウム塩を用いることができ、又ヒドラジン水和物による処理以外の還元方法を用いる

ことでもできる。活性な金属の還元は前述したように水素を用いて達成される。

次に前述した方法で製造された活性な触媒ペレットについて述べる。これらのペレットの活性を、高さ約3.0 cm及び直径5 cmの縦型ガラス反応管内の焼結ガラスディスク上に既知重量のペレットを置き、次いで1%の酸素、2%の一酸化炭素、4.0%の窒素及び5.7%の二酸化炭素から成るテストガスを、上方に、焼結ディスク及びペレットを通過させることにより試験した。放散されるガス中の酸素レベルを、常磁性酸素分析器により監視し、ガスからの酸素除去速度が2.0%において触媒のグラム当たり 8.1×10^{-7} モル sec^{-1} であることが見出された。この数字は、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化を促進する際の触媒の活動度のめやすである。これらのテストを、約2重量%ずつのこれらの金属を含む酸化第二錫担持パラジウム/白金触媒に対して繰り返して、2.0%において触媒のグラム当たり 1.9×10^{-7} モル sec^{-1} の酸素除去速度を得た。

金。

触媒2：9.6.3重量%酸化第二錫、0.5重量%マンガン、2.0重量%パラジウム及び1.2重量%白金。

5 gの触媒1を0.5%の酸素、1%の一酸化炭素、7.0%の窒素及び28.5%の二酸化炭素のレーザーガスと共に用いた。レーザーガスを、2.0%の酸素において12/分の速度で触媒上を流し、約 1.48×10^{-6} モル sec^{-1} グラム $^{-1}$ の一酸化炭素酸化速度を得た。

同じレーザーガスと同じ速度及び同じ温度において触媒2上を流した時には約 1.48×10^{-6} モル sec^{-1} グラム $^{-1}$ の一酸化炭素酸化速度が得られた。

同じレーザーガスを用い、閉じた系において触媒2上をガスを循環させ-4.0%のレーザー周囲温度において行った他のレーザーテストは、触媒活動度がレーザー出力を保持するのに十分な量で維持されることを示した。

次に、塩化第二錫触媒をアンモニアで処理して沈殿された、オルト触媒の熱脱水により製造され

上記に述べた製造方法及び試験を、硝酸ニッケルの溶液に換えて、硝酸第二錫三水塩、硝酸第二マンガン、硝酸銀及び硝酸ランタン六水塩の溶液をそれぞれ用いて繰り返した。それぞれの場合の結果は、ペレット上及び内部に関する金板の堆積量で0.5重量%であった。硝酸第二錫三水塩、硝酸銀及び硝酸ランタン六水塩により得られた試験結果は、ニッケル/パラジウム/白金触媒による最初の一連のテストで得られたものと匹敵するものであったが、全く同等に良好というわけではなかった。

一方、硝酸ニッケルの溶液に換えて硝酸第二マンガンを用いて得られた触媒により得られる結果は、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化においてより高い活動度を示した。マンガン含有触媒を用いて行ったテストは、ニッケル含有触媒において前述したのと同様であり、これらの触媒は下記の組成を有するものであった。

触媒1：9.6重量%酸化第二錫、0.5重量%マンガン、2.0重量%パラジウム及び1.5重量%白

金酸化第二錫上に担持されたニッケル、パラジウム及び白金を含む触媒を用いてテストを行った。観察された炭素除去速度は前述したような実質的に塩素を含まない酸化第二錫から得られた酸化第二錫上に担持された触媒により得られた速度よりも極めて実質的に低いものであった。このことにより我々は塩素イオンの存在が触媒の活性に悪影響を与えるということを見出した。

前述したようにして得られる押し出しペレット状の本発明に係る触媒は、二酸化炭素ガスレーザー中の一酸化炭素及び酸素の再結合を促進するのに極めて適するということが見出された。更に、この用途におけるこれらの触媒の活性が公知の酸化第二錫担持パラジウム/白金触媒の活性よりも極めて大きいのみならず、それらの使用における失活速度は、この公知の触媒よりも少くとも1倍大きい有効な結果をもたらすのに十分なほど低いものである。

上述したタイプの用途においては、我々は消耗損失を最小にするようペレットを提示付けるの

が望ましいということを見出した。これを行うのに有効であることが認められた2つの方法は、ペレットを、例えば、適当な寸法のアルミニウム板にエポキシ樹脂により固定するか、或いはペレットをそのようなプレート内の適当な寸法の孔に挿入することである。

二酸化炭素ガスレーザー中に得られる条件と同様の条件下に一酸化炭素を二酸化炭素ガスに酸化することに関して本発明を説明したけれども、本発明に係る触媒はこの明細書の初めに述べたことは別に、触媒の存在において一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに酸化するのに必要な多くの他の用途に用いることができるということを理解されたい。

以下全文

第1頁の続き

72発明者 マーチン・チャーレズ・チーク
イギリス国ハートフォードシャー・チエシヤント・ブルツクワ
イールド・レイン13
72発明者 エルネスト・ネビル・クレッ
グ

イギリス国ハートフォードシャー・ウェア・サルモンズ・クローズ6

手 続 補 正 書 (方式)

昭和58年12月2日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願 第193557号

2. 発明の名称

酸化触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称: ユニバーサル・マシン・プロダクノ・リミティド

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル
〒105 電話(504)0721

氏 名 有理士(6579)青木 朝一
(外 4名)

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の修正(内容に変更なし)

8. 修正書類の目録

修正明細書

1通

特許補正書(自発)

昭和58年12月15日

特許庁長官 若杉和夫殿

1 事件の表示

昭和58年特許願第193557号

2 早明の名称

酸化触媒

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ユニ・カル・マシー プロダクツ リミティド

4 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話504-0721

氏名 井理士(6579) 青木 明^印 ^西
(外4名)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細を説明」の欄

2 特許請求の範囲

1 横糸の存在下に一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための触媒であって、白金、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムの金属と、及び銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、アラセオジム及びネオジムから選ばれる少くとも1種の金属とを含む触媒。

2 実質的に塗装を含まない材料から作られる特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3 酸化第二錫の担体上に担持された、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4 酸化第二錫の担体上に担持された0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第3項記載の触媒。

5 酸化第二錫の担体が粉末状、粒子状又は前記粉末又は前記粒子から得られる自己支持性物体状にある特許請求の範囲第3項又は第4項記載の

6 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
(2)(4) 明細書第8頁、8行目、「酸化第二錫」とあるを「酸化第二錫水和物」に補正する。

(6) 明細書第10頁、7行目、「酸化第二錫」とあるを「酸化第二錫水和物(銀盤)」との上に補正する。

(7) 明細書第10頁、10行目、「酸化第二錫中」とあるを「酸化第二錫水和物中」に補正する。

(8) 明細書第14頁、4行目、「酸化第二錫から」とあるを「酸化第二錫水和物から」に補正する。

7 添付書類の目録

補正特許請求の範囲 1項

触媒。

6 自己支持性の酸化第二錫担体上及び、内部に堆積された2重量%のパラジウム、2重量%の白金及び0.5重量%のニッケルを含む特許請求の範囲第3項、第4項又は第5項記載の触媒。

7 9.6重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.5重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

8 9.63重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.2重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。